

## N-FENYL BENZYLAMIN JAKO NOVÉ KOPULAČNÍ ČINIDLO PRO SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ DUSITANŮ

### N-PHENYLBENZYLAMINE AS NOVEL COUPLING REAGENT FOR THE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF NITRITE

Vladimír PITSCHMANN, Lukáš MATĚJOVSKÝ  
lukas.matejovsky@vscht.cz

#### Abstract

*This paper introduces a new reagent N-phenylbenzylamine for determination of nitrite in water and aqueous solutions. The reagent in the acidic medium coupled with diazotized dapsone to form the azo dye. The reaction provides a sensitive and reproducible determination of nitrite without special modifications of reaction conditions. The detection limit is  $0.07 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , and linear range  $0.1\text{-}2.0 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  of nitrite. This method significantly enhances application of N-phenylbenzylamine as an important reagent used in the analysis of some chemical warfare agents and industrial pollutants.*

#### Key words

*N-phenylbenzylamine, nitrite, dapsone, spectrophotometry.*

#### ÚVOD

N-fenylbenzylamin (FBA) patří mezi důležitá chemická činidla v analýze bojových chemických látek a průmyslových škodlivin. Používá se především v kombinaci s 4-(p-nitrobenzyl)pyridinem ke kolorimetrické detekci nebo spektrofotometrickému stanovení fosgenu, difosgenu, trifosgenu a podobných látek s acylačními vlastnostmi, s nimiž poskytuje barevné Königovy báze [1,2]. V této kombinaci lze FBA nalézt v jednoduchých prostředích typu průkazníků papírů a trubiček, ale také jako součást výbavy mobilních i stacionárních laboratoří Armády České republiky nebo složek integrovaného záchranného systému [3].

Ve vývoji nových metod a prostředků analýzy toxických látek je patrná snaha o rozšiřování jejich souboru při současném snižování absolutního počtu použitých chemických činidel. Tento trend používání „víceúčelových“ analytických činidel má opodstatnění zejména u laboratorních souprav, jejichž kapacita je konstrukčně značně omezena. Cílem předloženého sdělení je poukázat na možnost využití FBA jako činidla pro spektrofotometrické stanovení dusitanů, jež jsou významným indikátorem biologického i průmyslového znečištění vod. Jedná se o modifikaci klasické metody založené na diazotačně-kopulační reakci podle Griesse a Saltzman [4]. Pro tyto účely byla již dříve vyzkoušena celá řada diazotujících látek a ještě větší počet kopulačních činidel na bázi aromatických aminů, fenolů a dalších sloučenin [5-11]. Tuto řadu kopulačních činidel vhodně doplňuje i nově navržený FBA v kombinaci s dapsonem.

#### EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

##### Činidla a přístroje

Pro práci byl jako standard použit roztok dusitanu sodného (Sigma-Aldrich). Zásobní roztok ( $50 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) byl připraven rozpuštěním odpovídajícího množství vysušeného dusitanu

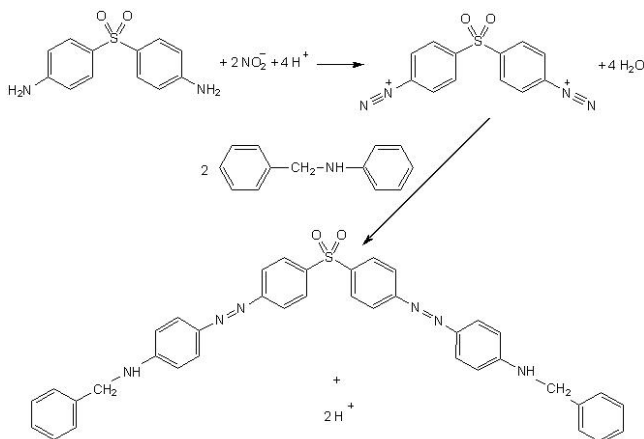
sodného ve vodě a stabilizován malým množstvím chloroformu. Pracovní roztoky byly připraveny odpovídajícím zředěním zásobního roztoku. Dále byly použity 0,2% roztok dapsonu (4,4'-diaminodifenylnsulfon) a 0,5% roztok *N*-fenylbenzylaminu (FBA) v absolutním ethanolu (všechno Sigma-Aldrich). K úpravě reakčního prostředí byla použita 0,1 až 5,0 mol.l<sup>-1</sup> kyselina chlorovodíková (HCl). Všechny chemikálie měly analytickou čistotu (Sigma-Aldrich, min. 97 %), voda byla redestilovaná. Ke spektrofotometrickému měření byl použit spektrofotometr Aquamate (Thermo Spectronic, UK) s kvyetou 1,0 cm.

### Základní pracovní postup

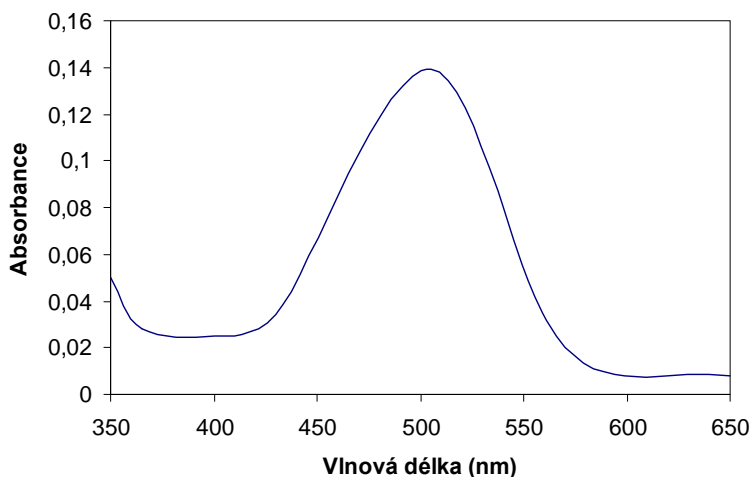
Ke všem spektrofotometrickým měřením bylo použito jednotné pracovní schéma. Do odměrné baňky o objemu 10 ml byl pipetován 1 ml roztok dusitanových iontů o koncentraci 0,5-50 μg.ml<sup>-1</sup>, přidán 1 ml roztoku dapsonu a 1 ml roztoku kyseliny chlorovodíkové. Roztok byl zředěn vodou (asi na 7 ml) a ponechán 2 minuty na diazotaci. Potom bylo přidáno 1 ml roztoku FBA a doplněno vodou po značku. Po 10 minutách stání byla při pokojové teplotě změřena absorbance barevného roztoku při vlnové délce 503 nm.

### VÝSLEDKY A DISKUSE

Metoda je založena na diazotačně-kopulační reakci mezi dusitany, dapsonem a FBA za vzniku růžově zbarveného reakčního produktu s maximem absorpce při 503 nm. Reakce probíhá ve dvou stupních. V prvním stupni reagují dusitany s dapsonem v kyselém prostředí za vzniku žlutě zbarvené diazoniové soli. Ve druhém stupni (rovněž v kyselém prostředí) reaktivní diazoniová sůl kopuluje s FBA na příslušné azobarvivo, pravděpodobně bis(*N*-fenylbenzylamino)-4,4'-diazodifenylnsulfon. Reakce je popsána na schématu (obr. 1). Průběh absorbanční křivky reakčního produktu uvádí obr. 2.

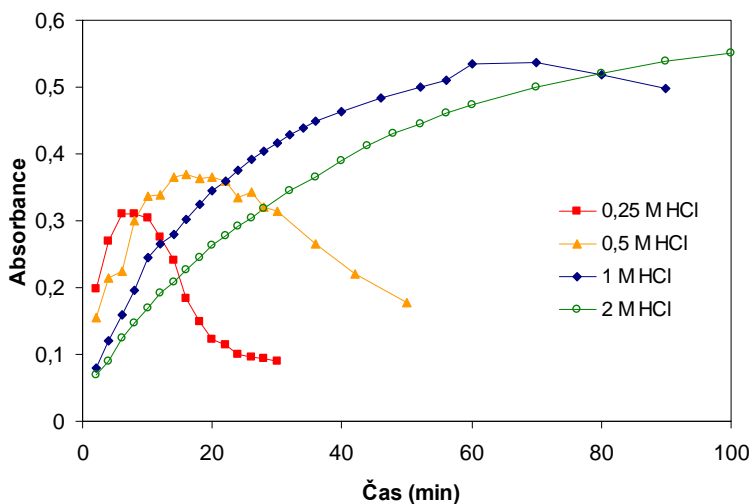


Obr. 1  
Schéma reakce dusitanů s dapsonem a FBA



Obr. 2  
Absorbanční křivka reakčního produktu

Nezbytnou podmínkou analytického průběhu reakce bylo optimální pH prostředí. Nejlepší výsledky byly dosaženy s přidavkem  $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$  kyseliny chlorovodíkové. Jak je patrné z obr. 3, pokles koncentrace kyseliny se projevoval rychlým odbarvováním vzorků vlivem rozkladu azobarviva, vyšší koncentrace naopak značně prodlužovala dobu dosažení reakční rovnováhy a maximální úroveň absorbance. Paralelně s přidavkem kyseliny chlorovodíkové byl studován také vliv koncentrace chemických činidel. Bylo zjištěno, že optimální koncentrace dapsonu je 0,02 % a FBA 0,05 % v měřeném vzorku. Vyšší koncentrace činidel neměla na hodnotu absorbance prakticky žádný vliv, naopak nižší koncentrace se projeví poklesem intenzity zbarvení.



Obr. 3  
Závislost absorbance reakčního produktu na čase po přidavku kyseliny chlorovodíkové

Platnost Lambert-Beerova zákona byla zjištěna pro rozsah 0,1-2,0  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  dusitanů, molární absorpční koeficient barevného systému byl  $6,0\cdot 10^4 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  a Sandellova citlivost ( $A=0,001$ )  $0,007 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Hodnoty střední absorbance, standardní odchylky a relativní standardní odchylky ( $n=10$ ) pro koncentraci dusitanů  $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  byly  $0,357$ ,  $\pm 0,016$  a  $4,48 \%$ . Detekční limit a korelační koeficient ( $r$ ) měly hodnotu  $0,07 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , resp.  $0,9963$ .

V průběhu vývoje metody stanovení dusitanů ve vodě s použitím FBA byl studován i vliv různých látek (iontů) obvykle přítomných ve vodě. Bylo zjištěno, že například dusičnany, kyanidy, thiokyanáty, chloristany, fosforečnany, sírany nebo rtuťnaté soli neruší stanovení dusitanů ( $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) ani v 1000násobném přebytku. Naopak přítomnost alifatických a aromatických aminů nebo silných oxidovadel (chlór, peroxid vodíku) je nežádoucí. Byl ověřen také vliv některých bojových chemických látek a jejich hydrolytických produktů (tab. 1).

Tabulka 1

*Vliv některých bojových chemických látek (BCHL) a jejich hydrolytických produktů na stanovení dusitanů ( $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ). Toleranční podíl je podíl koncentrace BCHL a dusitanů*

BCHL	Toleranční podíl
Sirný yperit	>2400
Thiodiglykol	>2800
2-(diisopropylamino)ethanthiol	10
Látka CS	>100

Navržená metoda byla aplikována na stanovení dusitanů ve vodě a ve vzorcích půdy (hnědozem, Praha – Smíchov). Vzorky vody byly odebrány z různých zdrojů a před analýzou byly filtrovány. Pokud neobsahovaly dusitany, byly připraveny vzorky přidáním známého množství dusitanů a analyzovány jako u základního analytického postupu (s redestilovanou vodou). Stejný postup byl dodržen u analýzy vzorků půdy. Výsledky získané při stanovení dusitanů ve vodě a ve vzorcích půdy byly lineární a identické s kalibračními grafy sestavenými pro destilovanou vodu. Výsledky byly porovnány také se známou metodou dapson/difenylamin [5]. Statistická analýza výsledků prokázala rovnocennost obou metod, zjištěné vzájemné rozdíly v obsahu nalezených dusitanů ve vzorku nepřesahovaly  $\pm 5 \%$ .

Tabulka 2

*Porovnání navržené metody s jinými spektrofotometrickými metodami na bázi diazotačně-kopulačních reakcí s dapsonem*

Činidlo	$\lambda_{\text{max}}$ , nm	Rozsah (Lambert-Beer), $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	Molární absorpční koeficient, $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	Ref.
Dapson, difenylamin	450	0,1-2,5	$1,5\cdot 10^4$	5
Dapson, iminodibenzyl	570	0,02-0,5	$7,5\cdot 10^4$	6
Dapson, NEDD	540	0,002-0,6	$7,2\cdot 10^4$	7
Dapson, floriglucinol	425	0,008-1,0	$4,2\cdot 10^4$	8
Navržené	503	0,1-2,0	$6,0\cdot 10^4$	

## ZÁVĚR

FBA jako nové kopulační činidlo pro stanovení dusitanů v kombinaci s dapsonem je zcela srovnatelné se známým a strukturně blízkým difenylaminem (tab. 2). Metoda je vhodná pro jednoduché a spolehlivé stanovení dusitanů ve vodě i ve vzorcích půdy. Jednoduchost, dobrá reprodukovatelnost a odolnost vůči rušivým vlivům činí metodu mnohostrannou a výhodnou. Činidlo je relativně netoxické, levné a snadno dostupné. Detekční limit dusitanových iontů je  $0,07 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , kalibrační graf je lineární v rozsahu  $0,1-2,0 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Autoři tohoto sdělení se domnívají, že vhodnou úpravou metodiky může být činidlo využito i pro stanovení nebezpečného oxidu dusičitého ve vzduchu [4] nebo všude tam, kde stanovení toxických látek předpokládá jejich převedení na dusitany (chlorpikrin) nebo reaktivní látky typu diazoniových solí (látka CR).

## Résumé

*Nitrites are important indicators of biological and industrial pollution. This paper describes a spectrophotometric method for the determination of nitrite, which is based on a modified diazotization coupling reaction. As new coupling agent is introduced N-phenylbenzylamine in combination with dapsone. The method was applied for the determination of natural waters and soil samples. The results obtained were compared with other spectrophotometric methods. The method can also be used in the field of protection of the population.*

## Literatura

- [1] DIXON, B. E. a G. C. HANDS. A field method for the determination of phosgene. *Analyst*. 1959, 84, s. 463-464.
- [2] LINCH, A. L., S. S. LORD, K. A. KUBITZ a M. R. DE BRUNNER. Phosgene in air-development of improved detection procedures. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 1965, 26(5), s. 465-474.
- [3] HALÁMEK, E., Z. KOBLIHA a V. PITSCHMANN. *Analysis of chemical warfare agents*. Brno: Univerzita obrany, 2009. ISBN 978-80-7231-658-8.
- [4] SALTZMAN, B. E. Colorimetric microdetermination of nitrogen dioxide in the atmosphere. *Anal. Chem.* 1954, roč. 26, s. 1949-1955.
- [5] SZEKELY, E. Colorimetric determination of nitrites with p-diaminodiphenylsulphone-diphenylamine as reagent. *Talanta*. 1968, roč. 15, s. 795-801.
- [6] NAGARAJA, P., M. SHIWASWAMY, H. KUMAR a K. S. RANGAPPA. Dapsone and iminodibenzyl as novel reagents for the spectrophotometric determination of trace amounts of nitrite in water samples. *Anal. Sci.* 2001, roč. 17, s. 439-442.
- [7] NAGARAJA, P., M. SHIWASWAMY a H. KUMAR. Highly sensitive N-(1-naphthyl)ethylene diamine method for the spectrophotometric determination of trace amounts of nitrite in various water samples. *J. Int. Environ. Anal. Chem.* 2001, roč. 80, č. 1, s. 39-48.
- [8] NAGARAJA, P., M. SHIWASWAMY, H. KUMAR a N. N. MALLIKARJUNA. Dapsone a new diazotizing reagent for the spectrophotometric determination of nitrite in waste and natural water sample. *Ann. Chim.* 2002, roč. 92, č. 1-2, s. 127-134.
- [9] AFKHANI, A., S. MASAHİ a M. BAHRAM. Spectrophotometric determination of nitrite based on its reaction with p-nitroaniline in the presence of diphenylamine in micellar media. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2004, roč. 25, č. 7, s. 1009-1011.

- [10] PARMAR, P., S. B. MARHEW, V. K. GUPTA a A. K. PILLAI. Determination of nitrite and nitrogen dioxide by spectrophotometric after solid phase extraction. *Acta Chim. Slov.* 2008, roč. 55, s. 236-242.
- [11] PITSCHMANN, V., Z. KOBLIHA, I. TUŠAROVÁ a D. VETCHÝ. New detector tube for the detection of nitrite i water. *Chimica Slovaca Acta.* 2013, roč. 6, č. 1, s. 100-105.

### **Informace o autorech**

#### **Ing. Lukáš Matějovský (1980)**

Asistent Vysoké školy chemicko-technologické v Praze v Ústavu technologie ropy a alternativních paliv Fakulty technologie ochrany prostředí.

V roce 2006 absolvoval magisterské studium v oboru Chemické a energetické zpracování paliv na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze v Ústavu technologie ropy a alternativních paliv. Dokončuje doktorské studium a je spoluautorem dvou užitných vzorů a několika článků.

#### **doc. Ing. Vladimír Pitschmann, CSc. (1958)**

Zaměstnán ve firmě Oritest spol. s r.o., Praha jako výzkumný a vývojový pracovník.

V roce 1983 absolvoval Vysokou vojenskou školu pozemního vojska ve Vyškově, obor Vojenská chemie. V roce 1993 ukončil na této škole externí studium v oboru Zbraně hromadného ničení a ochrana proti nim a získal hodnost CSc. (1993). V roce 2006 byl habilitován na Univerzitě obrany v Brně.

Je autorem několika knih, asi 60 odborných a vědeckých článků a více než 60 patentů a užitných vzorů. Přednáší na ČVUT v Praze.